

☐ [Generate Collection](#)

L2: Entry 386 of 387

File: DWPI

Jan 29, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-172283

DERWENT-WEEK: 200412

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent electrically conductive film for cathode ray tube and plasma display - is formed by a coating material which contains specific amount of platinum group metal fine particles of predetermined mean particle diameter

PRIORITY-DATA: 1997JP-0177426 (July 2, 1997)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO   | PUB-DATE          | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC   |
|--|-------------------|----------|-------|------------|
| <input type="checkbox"/> <a href="#">JP 11025759 A</a> | January 29, 1999  |          | 009   | H01B005/14 |
| <input type="checkbox"/> <a href="#">JP 3356966 B2</a> | December 16, 2002 |          | 009   | H01B005/14 |

INT-CL (IPC): [B05 D 5/12](#); [C09 D 5/00](#); [C09 D 5/24](#); [C09 D 5/32](#); [C09 D 7/12](#); [G02 B 1/10](#); [H01 B 1/08](#); [H01 B 5/14](#); [H01 B 13/00](#); [H01 J 11/02](#); [H01 J 29/28](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11025759A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The film is formed by a coating material which contains 10 wt.% or more platinum group metal fine particles of mean particle diameter 50 nm or less.

The platinum group metal contains ruthenium, palladium, platinum, rhodium, iridium or osmium.

In addition to platinum group metals, 1-60 wt.% of silica fine particles of 100 nm or less mean particle diameter are also contained.

One or more layers of transparent thin films having refractive index different from that of transparent conductive layer are attached on top and/or bottom of conductive layer. A transparent thin film having roughness is formed in the outermost layer. A colourant is also contained in one of the layers.

USE - For display surfaces of display device such as cathode ray tube, plasma display.

ADVANTAGE - A transparent conductive film with superior anti-static effect and electromagnetic wave shielding effect is obtained. The film has high strength, transparency and salt water resistance with low glare.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-25759

(43)公開日 平成11年(1999) 1月29日

| (51)Int.Cl. <sup>a</sup> | 識別記号 | F I     |        |
|--------------------------|------|---------|--------|
| H 0 1 B                  | 5/14 | H 0 1 B | 5/14 A |
| B 0 5 D                  | 5/12 | B 0 5 D | 5/12 B |
| C 0 9 D                  | 5/00 | C 0 9 D | 5/00 P |
|                          | 5/24 |         | 5/24   |
|                          | 5/32 |         | 5/32   |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-177426

(22)出願日 平成 9 年(1997) 7 月 2 日

(71)出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社

東京都千代田区神田美土代町 1 番地

(72)発明者 高宮 直樹

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ

メント株式会社新材料事業部内

(72)発明者 森 一倫

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ

メント株式会社新材料事業部内

(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外12名)

(54)【発明の名称】 透明導電膜および表示装置

(57)【要約】

【課題】 透明度が高く電磁波遮蔽効果および帯電防止効果に優れているばかりでなく、透過画像の色相が自然で、耐塩水性に代表される耐久性にも優れた透明導電膜、およびこの透明導電膜が表示面に形成された表示装置を得る。

【解決手段】 表示装置の表示面に形成される透明導電膜が、平均粒径が50nm以下の少なくとも白金族金属微粒子を含む塗料の塗布により形成され、白金族金属を10重量%以上含有する透明導電層を有している。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が50nm以下の少なくとも白金族金属微粒子を含む塗料の塗布により形成され、白金族金属を10重量%以上含有する透明導電層を有することを特徴とする透明導電膜。

【請求項2】 該白金族金属が少なくともルテニウムであることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

【請求項3】 該白金族金属が少なくともパラジウムであることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

【請求項4】 前記の透明導電層が、平均粒径100nm以下のシリカ微粒子を該白金族金属微粒子に対して1重量%～60重量%の範囲内で含有する塗料の塗布により形成されたことを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

【請求項5】 透明導電層の上層および／または下層に、前記透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が1層以上設けられたことを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

【請求項6】 透明導電膜の最外層に、凹凸を有する透明薄膜が設けられたことを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

【請求項7】 前記透明導電膜の少なくとも何れか1層に着色材が含有されてなることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜。

【請求項8】 前記請求項1～請求項7の何れかに記載の透明導電膜が表示面上に形成されたことを特徴とする表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に陰極線管やプラズマディスプレイなどの表示面に用いて優れた帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とを有し、透過画像の色相が自然で、耐塩水性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐久性にも優れた透明導電膜、およびこの透明導電膜を表示面に形成した表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、TVブラウン管やコンピュータのディスプレイなどとして用いられている陰極線管は、赤色、緑色、青色に発光する蛍光面に電子ビームを射突させることによって文字や画像を表示面に映し出すものであるから、この表示面に発生する静電気により埃が付着して視認性が低下する他、電磁波を輻射して環境に影響を及ぼす惧れがある。また最近、壁掛けテレビなどとしての応用が進められているプラズマディスプレイにおいても、静電気の発生や電磁波輻射の可能性が指摘されている。

【0003】これらの問題を解決するため、従来は、表示装置の表示面上に、銀、金などの微粒子を液中に分散させた塗布液を塗布し乾燥するか、またはスパッタ法や蒸着法によって、導電性の透明金属薄膜を形成し、この

透明金属薄膜の上層および／または下層に、これとは屈折率が異なる透明薄膜を積層して電磁波遮蔽、帯電防止、ならびに反射防止を図っている。

【0004】例えば特開平8-77832号公報には、電磁波遮蔽効果と反射防止効果に優れた透明導電膜として、平均粒径2～200nmの少なくとも銀を含む金属微粒子による透明金属薄膜と、これと屈折率が異なる透明被膜とからなるものが提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法では、電磁波遮蔽効果は期待できるものの、金属の光透過スペクトルに依存して透過光の特定波長に吸収が生じ、導電膜が着色し、透過画像の色相が不自然に変化するという問題、膜表面を金属片などで擦りつけるスクラッチ強度試験によりキズが発生し易いという問題、ならびに塩水中に3日以上浸漬すると導電膜の表面抵抗値が上昇し電磁波遮蔽効果が低下するので、海岸など塩霧の影響を受け易い場所での使用には注意を要するなどの問題が解決されなかった。本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、従ってその目的は、透明度が高く電磁波遮蔽効果および帯電防止効果に優れ、透過画像の色相が自然で、耐塩水性に代表される耐久性にも優れ、更にはスクラッチ強度も改善された透明導電膜、およびこの透明導電膜が表示面に形成された表示装置を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明は、請求項1において、平均粒径が50nm以下の少なくとも白金族金属微粒子を含む塗料の塗布により形成され、白金族金属を10重量%以上含有する透明導電層を有する透明導電膜を提供する。前記において、該白金族金属は、少なくともルテニウムであることが好ましい。または該白金族金属は、少なくともパラジウムであることが好ましい。前記において、透明導電層は、平均粒径100nm以下のシリカ微粒子を前記の白金族金属微粒子に対して1重量%～60重量%の範囲内で含有する塗料の塗布により形成されたものであることが好ましい。前記において、透明導電層の上層および／または下層には、前記透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が1層以上設けられていることが好ましい。前記透明導電膜の最外層には、凹凸を有する透明薄膜が設けられていることが好ましい。前記透明導電膜の少なくとも何れか1層には、着色材が含有されていることが好ましい。本発明はまた請求項8において、前記の何れかの透明導電膜が表示面上に形成された表示装置を提供する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明者らは、表示装置の表示面に優れた反射防止効果と電磁波遮蔽効果とを付与すべく、金属

微粒子を含有する塗料を塗布することにより形成される透明導電膜について鋭意研究の結果、金属微粒子として、ルテニウム、パラジウム、白金、ロジウム、イリジウム、オスミウムなどの白金族金属を用いることが透過画像の色相の自然さ、耐塩水性に代表される化学的安定性、および経済性の観点からきわめて有効であることを見だし本発明に到達した。この白金族金属微粒子は、これをコロイド状に分散した水性液を表示装置の表示面に塗布することにより、容易に均一な厚みの透明導電膜を形成することができる。

【0008】平均粒径が50nm以下の少なくとも前記白金族金属微粒子を含有する塗料を塗布して得られ、白金族金属を10重量%以上含有する透明導電膜が表示面上に形成された本発明の表示装置は、本発明の目的である優れた帯電防止効果・電磁波遮蔽効果を有すると共に、可視光の特定波長に吸収が少ないので透過画像に与\*

$$S = 50 + 10 \log (1/\rho f) + 1.7 t \sqrt{f/\rho} \quad \cdots \text{式1}$$

式中、

S (dB) ; 電磁波遮蔽効果、

$\rho$  ( $\Omega\text{-cm}$ ) ; 導電膜の体積固有抵抗、

f (MHz) ; 電磁波周波数、そして

t (cm) ; 導電膜の膜厚

※

$$S = 50 + 10 \log (1/\rho f)$$

【0011】ここで、S (dB) は、値が大きいくほど電磁波遮蔽効果が高い。一般に、電磁波遮蔽効果は、 $S > 30\text{dB}$ であれば有効、更に $S > 60\text{dB}$ であれば優良とみなされる。また、規制対象となる電磁波の周波数は一般に10kHz~1000MHzの範囲とされるので、透明導電膜の導電性としては、 $10^3\Omega\text{-cm}$ 以下の体積固有抵抗値( $\rho$ )が必要になる。すなわち、透明導電膜の体積固有抵抗値( $\rho$ )は、より低いほうが、より広範な周波数の電磁波を有効に遮蔽することができることになる。この条件を充たすために、透明導電膜には前記の白金族金属を10重量%以上含有させる必要がある。白金族金属の含有量が10重量%未満では導電性が低下し、実質的な電磁波遮蔽効果を得ることが困難になる。

【0012】前記の条件を充たした上で、透明導電膜の膜厚は、透明性および反射防止性を考慮すると、200nm以下とすることが好ましい。得られた透明導電膜は、平滑な被膜であっても、凹凸状の網目構造を有する被膜であってもよい。

【0013】本発明の透明導電膜に用いる白金族金属は、特にルテニウムまたはパラジウムであることが好ましい。白金族金属の中でもルテニウムおよびパラジウムは比較的安価であり、化学的安定性が高く実用上十分な耐塩水性を有し、色相面においても400nm~700nmの可視光域に特定波長の光吸収ピークが存在しないため、透過画像が不自然に着色せず、しかも成膜時には金属微粒子が融合し易いので、高い透明性を維持しながら導電性を一層向上させることができる。

★50

\*える色相の乱れがなく、また塩水に対しても実用上十分なレベルの耐性を有することがわかった。

【0009】平均粒径が50nm以下の前記白金族金属微粒子を含む塗料を基材上に塗布し、乾燥後に150℃~250℃の温度で焼き付けて成膜すると、金属微粒子の平均粒径が50nm以下であるために、焼付け温度が前記のように低いにもかかわらず、金属粒子が互いに融合し、少なくとも部分的に連続した金属薄膜を形成する。このために本発明の透明導電膜にあつては、単に金属微粒子が接触することによって得られるよりも遥かに高い導電性が得られ、その結果として帯電防止効果・電磁波遮蔽効果が優れているばかりでなく、透明性も高い透明導電膜が得られる。

【0010】帯電防止機能に加えて電磁波遮蔽効果を発揮させるために必要な透明導電膜の導電性能は下記の式1によって表される。

※である。ここで膜厚tは、光透過率の観点から1 $\mu\text{m}$ ( $1 \times 10^{-4}\text{cm}$ )以下程度とすることが好ましいの

で、式1において膜厚tを含む項を無視すれば電磁波遮蔽効果Sは近似的に下記の式2で表すことができる。

$$\cdots \text{式2}$$

★【0014】本発明の透明導電膜は、前記の白金族金属に加えて他の金属、例えば銀、金、銅、ニッケルなどを含んでいてもよい。特に銀は、コロイド状分散液として比較的容易かつ安価に入手可能であり、導電性が高く帯電防止性・電磁波遮蔽性に優れているので、導電性を維持しながら透明導電膜のコストを更に引き下げたい場合には有効である。銀は透明導電膜の導電材として単独で用いると耐塩水性が悪いために耐久性がないが、白金族金属と共に用いると、成膜時の焼付け温度で合金化し、化学的に安定な導電材となる。

【0015】これらの白金族金属以外の金属を白金族金属と共に用いる場合は、白金族金属微粒子と前記の金属微粒子とを共に含有する塗料として、または白金族金属微粒子を含有する塗料とは別個の塗料として、平均粒径が50nm以下の前記金属微粒子を含有する塗料を基材に塗布することにより透明導電膜を形成することができる。

【0016】前記の白金族金属微粒子に加えて、平均粒径100nm以下のシリカ微粒子を該白金族金属微粒子に対して1重量%~60重量%の範囲内で含有する塗料を用いると、得られた透明導電膜の膜強度が著しく向上し、スクラッチ強度が高い透明導電膜が得られる。また、透明導電膜にシリカ微粒子を含有させることによって、その上層および/または下層にこの透明導電膜の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜を1層以上設ける場合に、透明薄膜のシリカ系バインダー成分との相溶性が良いために双方の膜の密着性が向上する利点もあ

5

り、スクラッチ強度がいつそう改善される。シリカ微粒子は、膜強度の向上と導電性とを両立させる観点から、白金族金属微粒子に対して20重量%~40重量%の範囲内で含有させることが好ましい。

【0017】本発明の透明導電膜は、前記の成分の他に、膜強度や導電性の向上を目的として、必要なら他の成分、例えばケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、セリウム、チタン、イットリウム、亜鉛、マグネシウム、インジウム、錫、アンチモン、ガリウムなどの酸化物、複合酸化物、または窒化物、特にインジウムや錫の酸化物、複合酸化物または窒化物を主成分とする無機性の微粒子や、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ブチラール樹脂、紫外線硬化樹脂などの有機系合成樹脂、ケイ素、チタン、ジルコニウムなどの金属アルコキシドの加水分解物、またはシリコンモノマー、シリコンオリゴマーなどの有機・無機系バインダー成分などを含んでいてもよい。

【0018】前記の少なくとも白金族金属微粒子を含む塗料を基材上に塗布するには、スピンコート法、ロールコート法、スプレー法、バーコート法、ディップ法、メニスカスコート法、グラビア印刷法などの通常の薄膜塗布技術がいずれも使用可能である。この内、スピンコート法は、短時間で均一な厚みの薄膜を形成することができるので特に好ましい塗布法である。塗布後、塗膜を乾燥し、150℃~250℃で焼付けることによって、基材の表面に透明導電層が形成される。

【0019】本発明の透明導電膜は、前記の透明導電層の上層および/または下層に、透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が1層以上設けられてなることが好ましい。これによって、透明導電膜の界面における外光反射を除去または軽減することができる。

【0020】透明薄膜は、単に多層薄膜における界面反射を防止するのみならず、表示装置の表示面に用いたとき表面を外力から保護する効果も期待されるため、実用上十分な強度を有する透明薄膜を透明導電層の上層に設けることが好ましい。

【0021】透明薄膜を形成する素材としては、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂などの熱可塑性、熱硬化性、または光・電子線硬化性樹脂；ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウムなどの金属アルコキシドの加水分解物；シリコンモノマーまたはシリコンオリゴマーなどが単独で、または混合して用いられる。

【0022】特に好ましい透明薄膜は、膜の表面硬度が高く、屈折率が比較的低い $\text{SiO}_2$ の薄膜である。この $\text{SiO}_2$ 薄膜を形成し得る素材の例としては、例えば下式



(式中、MはSiであり、Rは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基であり、mは1~4の整数であり、nは0~3の整数で

6

あり、かつ $m+n$ は4である)で表される化合物、またはその部分加水分解物の1種またはそれ以上の混合物を挙げることができる。この化合物の例として、特にテトラエトキシシラン( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )は、薄膜形成性、透明性、透明導電層との接合性、膜強度および反射防止性能の観点から好適に用いられる。

【0023】前記の透明薄膜は、透明導電膜と異なる屈折率に設定できるのであれば、各種樹脂、金属酸化物、複合酸化物、または窒化物など、または焼付けによってこれらを生成することができる前駆体などを含んでいてもよい。

【0024】透明薄膜の形成は、透明導電膜の形成に用いた方法と同様に、前記の成分を含む塗布液(透明薄膜用塗料)を均一に塗布して成膜する方法によって行うことができる。塗布は、スピンコート法、ロールコート法、スプレー法、バーコート法、ディップ法、メニスカスコート法、グラビア印刷法などの通常の薄膜塗布技術がいずれも使用可能である。この内、スピンコート法は、短時間で均一な厚みの薄膜を形成することができるので特に好ましい塗布法である。塗布後、塗膜を乾燥し、150℃~250℃で焼付けることによって透明薄膜が得られる。

【0025】一般に、多層薄膜における界面反射防止能は、薄膜の屈折率と膜厚、および積層薄膜数により決定されるため、本発明の透明導電膜においても、積層膜数を考慮して透明導電膜および透明薄膜の厚みを適宜設計することにより、効果的な反射防止効果が得られる。反射防止能を有する多層膜では、防止しようとする反射光の波長を $\lambda$ とすると、2層構成の反射防止膜であれば基材側から高屈折率層と低屈折率層とをそれぞれ $\lambda/4$ 、 $\lambda/4$ 、または $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ の光学的膜厚とすることによって効果的に反射を防止することができる。また3層構成の反射防止膜であれば基材側から中屈折率層、高屈折率層および低屈折率層の順に $\lambda/4$ 、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ の光学的膜厚とすることが有効とされる。

【0026】特に、製造上の容易さや経済性を考慮すると、透明導電層の上層に、屈折率が比較的低く、ハードコート性を兼ね備えた $\text{SiO}_2$ 膜(屈折率1.46)を $\lambda/4$ の膜厚で形成することが好適である。

【0027】透明導電層を含む2層以上からなる本発明の透明導電膜は、透明導電層および前記の透明薄膜の焼付けを順次に行ってもよく、または同時に行ってもよい。例えば透明導電膜用塗料を表示装置の表示面に塗布し、その上層に透明薄膜用塗料を塗布し、乾燥後に150℃~250℃の温度で一括焼き付けることによって、透明導電層と透明薄膜とを同時に形成し、低反射透明導電膜を形成してもよい。

【0028】前記透明導電膜の最外層には、凹凸を有する透明薄膜を設けることが好ましい。この凹凸を有する透明薄膜は、透明導電膜の表面反射光を散乱させ、表示

面に優れた防眩性を与える効果がある。

【0029】本発明の透明導電膜の少なくとも何れか1層には、着色材が含有されていてもよい。この着色材は、透過画像のコントラストの向上や、透過光、反射光の色彩調整のために用いられる。この着色材としては、例えばモノアゾピグメント、キナクリドン、アイアンオキサイド・エロー、ジスアゾピグメント、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、シアニンブルー、フラバンスロンエロー、ジアンスラキノリルレッド、インダンスロンブルー、チオインジゴボルドー、ペリノンオレンジ、ペリレンスカーレット、ペリレンレッド178、ペリレンマルーン、ジオキサジンバイオレット、イソインドリンエロー、ニッケルニトロソエロー、マダレーキ、銅アゾメチンエロー、アニリンブラック、アルカリブルー、亜鉛華、酸化チタン、弁柄、酸化クロム、鉄黒、チタンエロー、コバルトブルー、セルリアンブルー、コバルトグリーン、アルミナホワイト、ビリジアン、カドミウムエロー、カドミウムレッド、朱、リトボン、黄鉛、モリブデートオレンジ、クロム酸亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、鉛白、群青、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、エメラルドグリーン、紺青、カーボンブラックなどの有機および無機顔料、ならびにアゾ染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノニンイミン染料、メチン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、ナフトアルイミド染料、ペリノン染料などの染料を挙げることができる。これらの着色材は単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0030】用いる着色材の種類と量は、対応する透明導電膜の光学的な膜特性に対応して適宜選択されるべきである。透明性薄膜の吸光度Aは、一般的には下記の式で表される。

$$A = \log_{10} (I_0 / I) = \epsilon CD$$

式中、 $I_0$ ：入射光、 $I$ ：透過光、 $C$ ：色濃度、 $D$ ：光距離、 $\epsilon$ ：モル吸光係数である。

【0031】本発明の透明導電膜では、一般にモル吸光係数が $\epsilon > 10$ の着色材が用いられる。また、着色材の配合量は、使用する着色材のモル吸光係数に依存して変わるが、一般に、着色材を配合した積層膜および単層膜の吸光度Aが0.0004～3abs.の範囲内となるような量であることが好ましい。これらの条件が満たされない場合は透明度および／または反射防止効果が低下する。上記着色材を透明導電層に配合する場合、その配合量は、金属の含有量に対して20重量%以下、特に10重量%以下とすることが好ましい。10重量%を越えると、導電性の低下が認められ、20重量%を越えると、電磁波遮蔽効果に支障を来すことになる。

【0032】本発明の表示装置は、前記の何れかの透明

導電膜が表示面上に形成されてになっている。この表示装置は、表示面の帯電が防止されているので画像表示面に埃などが付着せず、電磁波が遮蔽されるので各種の電磁波障害が防止され、光透過性に優れているので画像が明るく、透過画像の色相が自然であり、膜厚が均一なので表示面の外観が良好であり、しかも耐塩水性が高いので塩霧に曝されるような環境にあっても耐久性が高い。また透明導電層の他に、前記の透明薄膜および／または凹凸を有する透明薄膜が形成されていれば、外光に対する反射防止効果および／または防眩効果も得られる。

【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。実施例および比較例に共通の原液として、下記のものを調製した。

(ルテニウム水性ゾル) 0.15ミリモル/lの塩化ルテニウムを含む水溶液と、0.024ミリモル/lの水素化ホウ素ナトリウム水溶液とを混合し、得られたコロイド状分散液を濃縮し、0.198モル/lのルテニウム微粒子を含む水性ゾルを得た。ルテニウム微粒子の平均粒径は20nmであった。

(パラジウム水性ゾル) 0.15ミリモル/lの塩化パラジウムを含む水溶液と、0.024ミリモル/lの水素化ホウ素ナトリウム水溶液とを混合し、得られたコロイド状分散液を濃縮し、0.189モル/lのパラジウム微粒子を含む水性ゾルを得た。パラジウム微粒子の平均粒径は10nmであった。

(銀水性ゾル) クエン酸ナトリウム二水和物(14g)、硫酸第一鉄(7.5g)を溶解させた水溶液(60g)を5℃に保持した状態で、これに硝酸銀(2.5g)を溶解した水溶液(25g)を加え、赤褐色の銀ゾルを得た。この銀ゾルを遠心分離により水洗して不純物イオンを除去した後、純水を加えて0.185モル/lの銀微粒子を含む水性ゾルを得た。銀微粒子の平均粒径は10nmであった。

(コロイダルシリカ)

日本化学工業社製「シリカドール30」

(透明薄膜塗料A) テトラエトキシシラン(0.8g)と0.1N塩酸(0.8g)とエチルアルコール(9.4g)とを混合し、均一な溶液とした。

(凹凸透明薄膜塗料B) テトラエトキシシラン(3.0g)と0.1N塩酸(10g)とエチルアルコール(87.0g)とを混合し、均一な溶液とした。

【0034】(実施例1)

透明導電膜塗料の調製：

|             |       |
|-------------|-------|
| ルテニウム水性ゾル   | 40g   |
| イソプロピルアルコール | 10g   |
| コロイダルシリカ    | 0.8g  |
| エチルアルコール    | 49.2g |

上記の成分を混合し、得られた混合液を超音波分散機

(BRANSON ULTRASONICS社製「ソニファイヤー450」)で分散し、透明導電膜塗料を調製した。塗料中の $\text{SiO}_2/\text{Ru}$ 重量比は30/100であった。

【0035】成膜：上記の透明導電膜塗料をブラウン管の表示面にスピncerを用いて塗布し、乾燥後、この塗布面に前記の透明薄膜塗料Aを、同様にスピncerを用いて塗布し、このブラウン管を乾燥機に入れ、150℃で1時間焼付け処理して低反射透明導電膜を形成することにより、反射防止、高導電膜を有する実施例1の陰極線管を作成した。

【0036】(実施例2)

透明導電膜塗料の調製：

|             |        |
|-------------|--------|
| ルテニウム水性ゾル   | 40 g   |
| イソプロピルアルコール | 10 g   |
| コロイダルシリカ    | 0.8 g  |
| エチルアルコール    | 49.2 g |

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。塗料中の $\text{SiO}_2/\text{Ru}$ 重量比は30/100であった。

【0037】成膜：上記の透明導電膜塗料をブラウン管の表示面にスピncerを用いて塗布し、乾燥後、この塗布面に前記の透明薄膜塗料Aを、同様にスピncerを用いて塗布し、更に透明性凹凸層を形成するために前記の凹凸透明薄膜塗料Bをスプレーにて噴霧、積層し、このブラウン管を乾燥機に入れて、150℃で1時間焼付け処理して最外層に透明性凹凸層が形成された3層構成の透明導電膜を形成することにより、防眩性、反射防止、高導電膜を有する実施例2の陰極線管を作成した。

【0038】(実施例3)

透明導電膜塗料の調製：

|             |        |
|-------------|--------|
| パラジウム水性ゾル   | 40 g   |
| イソプロピルアルコール | 10 g   |
| コロイダルシリカ    | 0.8 g  |
| エチルアルコール    | 49.2 g |

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。塗料中の $\text{SiO}_2/\text{Pd}$ 重量比は30/100であった。

成膜：上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する実施例3の陰極線管を作成した。

【0039】(実施例4)

透明導電膜塗料の調製：

|             |        |
|-------------|--------|
| ルテニウム水性ゾル   | 38 g   |
| 銀水性ゾル       | 2 g    |
| イソプロピルアルコール | 10 g   |
| コロイダルシリカ    | 0.8 g  |
| エチルアルコール    | 49.2 g |

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。塗料中の $\text{SiO}_2/(\text{Ru}+\text{A})$

g)重量比は30/100であった。

成膜：上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する実施例4の陰極線管を作成した。

【0040】(実施例5)

透明導電膜塗料の調製：

|             |      |
|-------------|------|
| ルテニウム水性ゾル   | 40 g |
| イソプロピルアルコール | 10 g |
| エチルアルコール    | 50 g |

10 上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。

成膜：上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する実施例5の陰極線管を作成した。

【0041】(比較例1)

透明導電膜塗料の調製：

|             |      |
|-------------|------|
| 銀水性ゾル       | 40 g |
| イソプロピルアルコール | 10 g |
| エチルアルコール    | 50 g |

20 上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。

成膜：上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する比較例1の陰極線管を作成した。

【0042】(比較例2)

透明導電膜塗料の調製：

|             |        |
|-------------|--------|
| 銀水性ゾル       | 40 g   |
| コロイダルシリカ    | 0.8 g  |
| イソプロピルアルコール | 10 g   |
| エチルアルコール    | 49.2 g |

30 上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。塗料中の $\text{SiO}_2/\text{Ag}$ 重量比は30/100であった。

成膜：上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する比較例2の陰極線管を作成した。

【0043】(比較例3)

透明導電膜塗料の調製：

|                                      |        |
|--------------------------------------|--------|
| アンチモンドープ酸化スズ微粉末                      | 1.5 g  |
| (住友大阪セメント社製、平均粒径0.01 $\mu\text{m}$ ) |        |
| カーボンブラック                             | 0.3 g  |
| (三菱化学社製、「MA-100」)                    |        |
| イソプロピルアルコール                          | 10 g   |
| ブチルセロソルブ                             | 10 g   |
| 純水                                   | 78.2 g |

上記の成分を混合し、実施例1と同様に処理して透明導電膜塗料を調製した。

成膜：上記の透明導電膜塗料を用い、実施例1と同様に処理して反射防止、高導電膜を有する比較例3の陰極線管を作成した。

【0044】(評価測定) 陰極線管上に形成された低反射透明導電膜の性能を下記の装置または方法で測定し、また外観を目視により評価した。

表面抵抗 : 三菱油化社製「ロレスタAP」(4端子法)

電磁波遮蔽性 : 0.5MHz基準で前記式1により計算  
耐塩水性 : 塩水浸漬3日後の0.5MHz電磁波遮蔽効果

スクラッチ試験 : 1kgの荷重下に、シャープペンシル先端の金属部分で膜表面を擦り、傷の付き具合を目視により評価。

○ ; 傷なし

△ ; やや傷付き

× ; 傷付き

透過率 : 東京電色社製「Automatic Haze Meter HII I DP」

ヘーズ : 東京電色社製「Automatic Haze meter HII I DP」

グロス : 東京電色社製可変角度光沢計「MODEL TC-108D」入射角60°

透過率差 : 日立製作所製「U-3500」形自記分光光度計を用い、可視光領域での最大透過率と最小透過率との差を求めた。(可視光領域における最大-最小透過率差が\*

\*小さいほど透過率がよりフラットになり、透過画像の色彩が鮮明となる。特に10%以下では、透過画像の色彩が黒色に近づき、より高度な鮮明さを持つようになる。)

視感反射率 : EG&G GAMMASCIENTIFIC社製「MODEL C-11」

反射色 : ミノルタカメラ社製「CR-300」

(CIE表色系を使用し、CIE色度図における白色点(x=0.3137, y=0.3198)からのズレの距離を $\Delta x$ ,  $\Delta y$ を用いて $\sqrt{(\Delta x^2 + \Delta y^2)}$ と表した。これにより、 $\sqrt{(\Delta x^2 + \Delta y^2)}$ の値がより「0」に近いものほど反射色が白色、すなわち目に優しい自然光に近いものとなる。)

視認性 : 低反射性能、反射色、透過色を含む総合評価

○ ; 良好

○△ ; やや良好

△ ; 可

△× ; やや不良

× ; 不良

20 以上の評価試験の内、物理化学的試験結果を表1に、光学的試験結果を表2に示す。

【0045】

【表1】

|      | 表面抵抗<br>( $\Omega/\square$ ) | 0.5MHz<br>電磁波遮蔽性<br>(dB) | 耐塩水性<br>(dB) | スクラッチ試験 |
|------|------------------------------|--------------------------|--------------|---------|
| 実施例1 | $3 \times 10^3$              | 72.1                     | 72.1         | ○       |
| 実施例2 | $2 \times 10^3$              | 74.0                     | 74.0         | ○       |
| 実施例3 | $1 \times 10^3$              | 77.0                     | 77.0         | ○       |
| 実施例4 | $2 \times 10^3$              | 74.0                     | 73.4         | ○       |
| 実施例5 | $3 \times 10^3$              | 72.1                     | 72.1         | △       |
| 比較例1 | $2 \times 10^2$              | 84.1                     | 16.9         | △       |
| 比較例2 | $3 \times 10^2$              | 82.2                     | 13.9         | ○       |
| 比較例3 | $4 \times 10^7$              | 30.9                     | 30.9         | △       |

【表2】



|      | 1 3        |            |            |             |              | 1 4                                      |     |
|------|------------|------------|------------|-------------|--------------|--|-----|
|      | 透過率<br>(%) | ヘーズ<br>(%) | グロス<br>(%) | 透過率差<br>(%) | 視感反射率<br>(%) | 反射色<br>$(\sqrt{\Delta x^2, \Delta y^2})$ | 視認性 |
| 実施例1 | 58.9       | 0.0        | 100.1      | 10          | 0.34         | 0.04                                     | ○△  |
| 実施例2 | 59.6       | 1.2        | 78.1       | 9           | 0.27         | 0.05                                     | ○   |
| 実施例3 | 59.2       | 0.3        | 101.3      | 8           | 0.61         | 0.06                                     | △   |
| 実施例4 | 60.3       | 0.0        | 102.1      | 12          | 0.32         | 0.06                                     | △   |
| 実施例5 | 59.8       | 0.0        | 103.0      | 10          | 0.23         | 0.03                                     | ○△  |
| 比較例1 | 60.7       | 0.0        | 101.9      | 27          | 0.58         | 0.12                                     | ×   |
| 比較例2 | 59.7       | 0.0        | 102.3      | 22          | 0.63         | 0.10                                     | ×   |
| 比較例3 | 65.0       | 0.0        | 103.6      | 12          | 0.80         | 0.04                                     | △×  |

【0046】表1の結果から、本発明に従い、白金族金属としてルテニウムまたはパラジウムを含む透明導電膜を有する実施例1～実施例5の陰極線管は、表面抵抗が十分に小さいので優れた帯電防止効果を有し、また0.5MHz電磁波遮蔽性が十分に高いので優れた電磁波遮蔽効果を有している。耐塩水性が高いので、耐久性に優れている。実施例4は銀を含むが、成膜時にルテニウムとの合金が形成され耐塩水性が低下しない。実施例1～実施例4は透明導電層がシリカ微粒子を含むのでスクラッチ強度も良好である。

【0047】表2の結果から、実施例1～実施例5の陰極線管は、実用的に十分な光透過率を有するので透過画像が明るい。ヘーズも問題ないレベルであり透過画像のコントラストが損なわれることはない。実施例2は最外層に凹凸層が形成されているので、グロス値が低く、表面反射が抑制され、外光の写り込みが軽減されている。波長による透過率差が小さいので黒色がしまって見え、透過画像の色相が鮮明である。実施例1～実施例5は反射防止用の透明薄膜が形成されているので視感反射率が低く、視認性に優れている。反射色は白色点に近いので、透過画像が自然な色に見える。これらの光学的特性の総合としての視認性評価は、比較例に比べて明らかに優れたものとなった。

【0048】これに対して、導電材としてアンチモンドープ酸化スズを用いた比較例3は、帯電防止効果と電磁波遮蔽効果が何れも劣る。比較例1、比較例2は導電材として銀を用いているので初期の帯電防止効果と電磁\*

\*波遮蔽効果とは良好であるが耐塩水性が低く、耐久性がないことがわかる。比較例1、比較例2は銀に由来して透過率差が大きく、透過画像の鮮明さが不足する。また反射色にも偏りがあるため透過画像が不自然な色相に見える。総合結果として、比較例1～比較例3の視認性評価は、実施例1～実施例5に比べ劣るものとなった。

【0049】

【発明の効果】本発明の透明導電膜は、白金族金属微粒子を含有する塗料の塗布により形成された透明導電層を含み、かつ、該透明導電層に白金族金属が10重量%以上含有されてなるものである。優れた帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とを有し、かつ耐塩水性が高い。またこの透明導電膜が形成された表示装置は表示面の透明性が高く透過画像の色相が自然で鮮明である。前記の透明導電層がシリカ微粒子を含むものであれば、高い膜強度を有する透明導電膜が得られる。透明導電層の上層および/または下層に、透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明薄膜が1層以上設けられていれば、低反射の透明導電膜が得られる。また最外層に凹凸を有する透明薄膜が設けられていれば、表面反射が抑制されコントラストが高く視認性のよい透明導電膜が得られる。本発明の表示装置は、前記の透明導電膜が表示面上に形成されてなるものである。優れた帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とを有し、かつ耐塩水性が良好で耐久性があり、表示面の透明性が高く、透過画像の色相が自然で鮮明であり、実用性の高い表示装置となる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C09D 7/12

G02B 1/10

識別記号

F I

C09D 7/12

H01B 1/08

Z

(9)

特開平11-25759

H01B 1/08  
H01J 11/02  
29/28

H01J 11/02  
29/28  
G02B 1/10

Z  
  
Z